

REC'D PCT/PTC

11 MAY 2005

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132526

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

C08F220/18

C08F 2/00

C08F220/28

(21)Application number : 03-326433

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1991

(72)Inventor : CHATANI MICHIO
SAITO TSUYOSHI

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC RESIN MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily the subject material comprising a partially crosslinked gellike polymer divided into particles or the like by polymerizing a mixture of an alkyl methacrylate-based unsaturated monomer and a crosslinking monomer under agitation in an inert gas atmosphere.

CONSTITUTION: A process for producing a resin molding material comprising a partially crosslinked gellike polymer by partially polymerizing a mixture of 40-99wt.% alkyl methacrylate-based unsaturated monomer (e.g. methyl methacrylate) and 60-1wt.% crosslinking monomer [e.g. a compound of the formula (wherein (n) is 3-6; and MA is methacryloyl)] to a polymer content of 4-80wt.%, wherein the mixture charged into a reactor fitted with an agitator is polymerized under agitation in an inert gas atmosphere. According to the above process, the gel can be formed in a divided form such as particles from the initial stage of polymerization and can keep this form in the course of polymerization. Therefore, the above material can be easily and simply produced.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]


[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3259917

[Date of registration] 14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal  st examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 3 2 5 2 6

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 5 月 2 8 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F220/18	MMF	7242-4J		
2/00	MAJ	7442-4J		
220/28	MMV	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平 3 - 3 2 6 4 3 3
(22) 出願日	平成 3 年 (1 9 9 1) 1 1 月 1 3 日

(71) 出願人	0 0 0 0 0 1 0 8 5 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
(72) 発明者	茶谷 道夫 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町 2 番 2 8 号 株式会社クラレ内
(72) 発明者	斉藤 堅 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町 2 番 2 8 号 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 アクリル系樹脂成形材料の製造法

(57) 【要約】

【目的】 粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体よりなるアクリル樹脂系成形材料を簡便容易に製造する方法を提供することにある。

【構成】 (A) アルキルメタクリレートを主体とした不飽和単量体および (B) 架橋性単量体よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させた部分架橋ゲル状重合体からなるアクリル系樹脂成形材料を製造するに際して、攪拌機を備えた反応器に仕込まれた該混合物を不活性ガス雰囲気中で攪拌しながら重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) アルキルメタクリレート を主体とした不飽和単量体 40～99 重量%および (B) 架橋性単量体 60～1 重量%よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させ全重合体含有量を 4～80 重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体からなる樹脂成形材料を製造するに際して、攪拌機を備えた反応器に仕込まれた該混合物を不活性ガス雰囲気中で攪拌しながら重合させることを特徴とするアクリル系樹脂成形材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル系樹脂成形材料の製造法に関する。詳しく述べると、耐熱性、耐溶剤性等に優れた成形品の製造を可能とする、粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体よりなる成形材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にアクリル系樹脂、特にメチルメタクリレートを主成分とするメタクリル系樹脂は、その優れた耐候性、透明性および卓越した外観等により照明用カバー、自動車用部品、看板、雑貨等種々の分野で用いられているが、前記メタクリレート系樹脂は線状重合体であるために、耐熱性、耐溶剤性、耐衝撃性、表面硬度が不十分であるという欠点があった。

【0003】 このような欠点のうちメタクリル系樹脂の耐熱性、耐溶剤性を向上することを目的として、従来種々の方法が提案されており、特に近年の特開昭 60-202128 号公報、特開昭 62-1705 号公報には、アルキルメタクリレート を主体とする不飽和単量体と架橋性単量体よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させて得られる部分架橋ゲル状重合体からなる成形材料およびその製造方法が提案されている。特に前記特開昭 62-1705 号公報には、前記部分架橋ゲル状重合体の流動性を改良することを目的として、得られた重合体をスクリー、カレンダーロール等の混練機やボールミル、カッターミル等の粉碎機を用いて平均粒径 5mm 以下に破碎することが記載されている。

【0004】 また粒子状のアクリル系樹脂を製造する方法として、懸濁重合や溶液重合等の方法も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら特開昭 60-202128 号公報、特開昭 62-1705 号公報の方法では、重合に際して原料を注入するセルを形成する為にガasket等を使用する場合が多く、この場合ガasket周辺に重合遅れが起きやすく、又使用済ガasket等が産業廃棄物となることが多くこれらの処分等が必要になるといった問題があった。また粒子状の成形材料とする為には、重合工程で前記部分架橋ゲル状重合体

を得た後、後工程として別途破碎することが必要であり、繁雑であるばかりでなく、前記重合体の移動・移送や破碎に際して重合体中に含有するモノマー分が揮散する等して重合体含有率が変化することがある等の問題点があった。

【0006】 一方懸濁重合法では重合した後に水分を乾燥する必要があるが、本発明の部分架橋ゲル状重合体では未重合のモノマーやオリゴマー分等が含まれており、通常の方法で乾燥するとモノマー分等も逸散することとなり目的とする重合体を得られないという問題があった。

【0007】 また溶液重合法でも重合した後に溶剤を除去する必要があるが、本発明の部分架橋ゲル状重合体の場合には前記と同様、通常の方法ではモノマー分等が逸散することとなり目的とする重合体を得られないという問題があった。

【0008】 したがって、本発明は、上記問題点を解決すべく、粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体よりなるアクリル系樹脂成形材料を簡便容易に、しかもガasket等の余分な産業廃棄物の発生を抑え均質に製造することを可能とする製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前記解決すべき課題について鋭意検討した結果、前記不飽和単量体 (A) と架橋性単量体 (B) の混合物を部分重合させる場合、ゲル化初期の重合体はわずかな剪断力で破碎されるので、前記混合物を攪拌しながら重合すると重合の進行とともに生成するゲルは重合初期の段階より粒子状等の形状に破碎され、粒子状等の状態を保持しながら重合が進行することを見出し、本発明を完成した。

【0010】 すなわち、本発明の目的は、(A) アルキルメタクリレート を主体とした不飽和単量体 40～99 重量%および (B) 架橋性単量体 60～1 重量%よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させ全重合体含有量を 4～80 重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体からなる樹脂成形材料を製造するに際して、攪拌機を備えた反応器に仕込まれた該混合物を不活性ガス雰囲気中で攪拌しながら重合させることを特徴とするアクリル系樹脂成形材料の製造法により達成することができる。

【0011】 以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0012】 本発明においてアルキルメタクリレート を主体とする不飽和単量体 (A) とは、アルキルメタクリレート単独またはアルキルメタクリレート を主成分としこれと共重合し得る他の α 、 β -エチレン不飽和単量体との混合物である。前記単量体もしくは前記単量体混合物中にこれらの重合体を溶解含有するシラップを使用すると、得られるゲル状重合体の粘性が高く、攪拌による破碎が困難となる為、好ましくない。アルキルメタクリ

レートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンチニルメタクリレート等の単独または混合物であるが、アルキル基の炭素原子数が1~4の低級アルキルメタクリレートが好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。

【0013】共重合し得る他の単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ジシクロペンチニルアクリレート等のアルキルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ネオジウム、アクリル酸

鉛等のアクリル酸塩、メタクリル酸ネオジウム、メタクリル酸鉛等のメタクリル酸塩、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸等がある。

【0014】また本発明において使用される架橋性単量体(B)は特に制限はないが、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する架橋性単量体であることが好ましく、(置換)ポリメチレン骨格、シクロヘキサン環含有ポリメチレン骨格、ポリエーテル骨格、ポリエステル骨格、ウレタン骨格、ブタジエン骨格等より選ばれた1種又は2種以上の骨格を有していてもよい。さらに好ましくは、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有し、前記(メタ)アクリロイル基の間に10以下の炭素原子を有する架橋性単量体であり、例えば化1~化4で表わされる不飽和単量体である。

【0015】

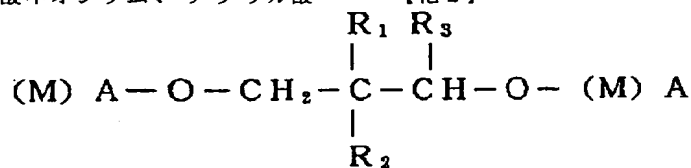
【化1】



【0016】(ここで n は3~6の整数であり、MAはメタクリロイル基を表す。)

【0017】

【化2】



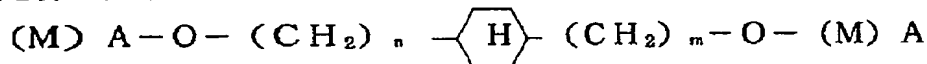
【0018】(ここで

R_1 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 CH_2OH の基を

R_2 はH、 CH_3 、 CH_2OH 、 $\text{CH}_2\text{OCOCR}_4=\text{CH}_2$

(R_4 はH、 CH_3 の基を表す)の基を

R_3 はH、 CH_3 の基をそれぞれ表わし R_1 、 R_2 および R_3 は同時に水素ではなく、(M)Aはメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。]



【0022】(ここで n 及び m は1~3の整数であり、(M)Aはメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。]

【0023】具体的には、例えば1, 3-プロピレンジメタクリレート、1, 4-ブチレンジメタクリレート、1, 6-ヘキサレンジメタクリレート、1, 3-ブチレンジメタクリレート、ジメチロールエタレンジメタクリレート、1, 1-ジメチロールプロパレンジメタクリレート、2, 2-ジメチロールプロパレンジメタクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパ

30 【0019】

【化3】



【0020】(ここで n は1または2であり、(M)Aはメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。]

【0021】

【化4】

ントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、エチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート及び1, 4-ビス(メタクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。また数種の架橋性単量体を併用することも可能である。

【0024】これらの架橋性単量体(B)の使用量は1~60重量%、好ましくは2~50重量%、より好ましくは3~30重量%である。使用量が1重量%未満では得られる重合体の粘性が高く、攪拌による破砕が困難で

あるばかりでなく、本発明の成形材料より得られる成形品の耐熱性、耐溶剤性の向上が十分認められず、一方60重量%を超えると本発明の成形材料より得られる成形品が脆弱となるばかりでなく、成形材料の流動性も悪くなり成形性が低下する傾向があり好ましくない。

【0025】本発明によるアクリル系樹脂成形材料は、前記アルキルメタクリレートを主体とする不飽和単量体(A)と架橋性単量体(B)との混合物を攪拌機を備えた反応器の中で重合開始剤の存在下に攪拌及び／又は破碎しながら加熱することにより重合させ、該混合物中に存在する単量体の全量が反応することなくその一部分が反応した段階で重合を停止することにより得られる破碎された部分架橋ゲル状重合体よりなるものである。この場合、部分架橋ゲル状重合体中に存在する重合体の含有率は、前記不飽和単量体(A)および架橋性単量体

(B)の混合物重合体含有率を4～80重量%、好ましくは10～62重量%、最も好ましくは15～62重量%増加させた値である。

【0026】前記混合物を重合させると、液状の反応液は次第に粘性を増し徐々にゲル状に変化していくが、やがて弾性的性質を増してついには固体状態になるという経過をたどるが、重合初期のゲルはわずかな剪断力で容易に破碎される性質がある。したがって攪拌しながら重合を行うと、重合の進行とともに生成するゲルは重合初期の段階で粒子状等の形状に破碎され、さらに該粒子等どうしの衝突、摩擦等も付加され微細化される。未反応単量体等はあたかも該粒子等に付着及び／又は吸収されたような状態で、粒子等を分散させる液相は実質的にほとんどなくなるが、前記粒子化等の後は実質的に所定の重合体含有率まで重合を進めることができる。

【0027】アクリル系樹脂の重合はいわゆるトリムスドルフ効果により急激に発熱する為、有効な除熱により重合を制御することが重要であり、この為代表的な塊状重合法である注型重合法においては重合体の厚さを抑えたり開始剤量を適正化する等して緩やかな重合を行うことにより除熱バランスをとっており生産性が良くない。これを改良する等の為に懸濁重合法、溶液重合法等が実施され除熱効率を向上させているが、本発明の成形材料の製造には前記各方法を用いることができないことは前述の通りである。また連続塊状重合方法も知られているが、該方法は、高温高压下に溶剤存在下、或いは原料モノマーを実質的な溶剤として重合させ、得られる重合体を前記溶剤等に溶解させて均一系にすることにより除熱効率を上げ重合を制御する方法であるため、架橋構造を有する本発明の成形材料の製造に用いることができない。

【0028】本発明の重合法は、実質的に塊状重合の範ちゅうに属するものであり、何ら溶剤を使用しないし、また重合により生成する重合体は架橋構造を有する為未反応の原料モノマー等に実質的に溶解することもないので、前記懸濁重合、溶液重合、連続塊状重合のようなメ

カニズムによる除熱は期待できない。しかしながら驚くべきことに本発明のように攪拌下で重合させ生成するゲル状重合体を初期段階で破碎し粒子等の状態で攪拌することにより、被除熱物である重合体の表面積は増加し有効な除熱が可能となり重合の制御が容易になることがわかった。このため所望の重合体含有率を有する粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体を容易に製造することができる。

【0029】本発明に使用する攪拌機を備えた反応器は、堅形反応器が好ましく、攪拌機部のシールが充分で、除熱効率がよい構造等で、前記不飽和単量体と架橋性単量体との混合物等による腐蝕、侵蝕、生成した重合体粒子等による摩耗等の少ない材料であれば何ら制限はないが、ジャケット、及び還流コンデンサーを備えていることが好ましい。また重合温度が100℃を超える場合には耐圧容器であることが好ましい。

【0030】本発明の重合は、10～120℃、好ましくは50～90℃の重合温度で10～200分間、好ましくは20～150分間重合させることにより実施することができる。重合に伴って発生する重合熱は種々の方法で除去して重合温度を制御することが可能であるが、例えば前記反応器のジャケットや攪拌機に取付けられた攪拌軸や攪拌翼等に冷媒等を流す方法、反応器を減圧にして未反応の単量体の一部を蒸発・還流させ蒸発潜熱として除熱する方法等を挙げることができる。またこれらの各方法を組み合わせることも可能である。

【0031】また本発明に使用する攪拌機は、ゲル化前の反応液を均一に混合し、重合により生成したゲルを良好に破碎し、破碎された粒子を良好に攪拌し、さらに伝熱効率のよい攪拌を可能とするものであれば何ら制限を受けないが、反応器の壁面に付着する粒子等を除去できる構造が好ましい。そのような具体例として、らせん帯攪拌機、らせん軸攪拌機、いかり型攪拌機、パドル型攪拌機、くし型攪拌機等及びこれらを組み合わせたり改造した攪拌機等を挙げることができる。また攪拌軸が自転しながら公転するスパイラルミキサのようなタイプの攪拌機を使用することも可能である。

【0032】回転数は前記の混合、破碎、攪拌を効率よく行えて良好な伝熱が得られる回転数であれば特に制限はないが、50～400rpmが好ましく、100～350rpmが特に好ましい。50rpmより少ないと除熱効率が十分でなくなる傾向が見られ、一方400rpmを超えると破碎された粒子等が反応器上方の鏡板等に飛散・付着しやすくなる。

【0033】以上のような攪拌機及び攪拌条件で重合させることにより、好ましい平均粒子径である2mm以下の平均粒子径を有する粒子状部分架橋ゲル状重合体を得ることができる。

【0034】本発明に使用される重合開始剤は、通常の低温活性重合開始剤および高温活性重合開始剤から選ば

れた一種又は二種以上の混合物を用いることができる。これらの開始剤は、前記不飽和単量体 (A) と架橋性単量体 (B) との混合物に予め配合してから重合を行うことも可能であるし、前記混合物を所定の温度まで昇温してから開始剤を添加し重合を行うことも可能である。また前記低温活性重合開始剤だけを使用して重合し、重合完了後に高温活性重合開始剤を配合することも可能である。

【0035】一般に部分架橋ゲル状重合体の調製には低温活性重合開始剤が適しており、10時間半減期を得るための分解温度が50℃以下、好ましくは26～45℃、特に26～41℃の過氧化物およびアゾ化合物のラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。その使用量は前記不飽和単量体 (A) と前記架橋性単量体 (B) との合計量に対して0.0005～1重量%、好ましくは0.001～0.1重量%である。

【0036】このような開始剤としては、例えばアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ-(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ-(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等を挙げることができる。

【0037】高温活性重合開始剤は本発明においては特に本発明の成形材料を用いた成形条件下での重合に適しており、分解温度が60～220℃の重合開始剤が好ましく、処理サイクルの向上や保存安定性のため60～170℃の分解温度を有する重合開始剤がより好ましい。その使用量は前記不飽和単量体 (A) と前記架橋性単量体 (B) との合計量に対して0.01～5重量%、好ましくは0.02～4重量%である。

【0038】低温活性および高温活性の両重合開始剤を併用する場合には、低温活性重合開始剤は部分架橋ゲル状重合体の調製時にはほぼ全量消費されるが、高温活性重合開始剤はほとんど分解せずに残留しており該成形材料を用いた成形時に有効に消費される。

【0039】所望の重合体含有率の部分架橋ゲル状重合体は、急冷などにより重合反応を停止することにより得ることができるが、さらに前記不飽和単量体 (A) と架橋性単量体 (B) との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱重合させるに当り、次のような調節剤を添加することにより、容易に得ることができる。このような調節剤は1,4-(8)-P-メンタンジエン、2,6-ジメチル-2,4,6-オクタトリエン、1,4-P-メン

タジエン、1,4シクロヘキサンジエン、およびα-メチルスチレン二量体等である。

【0040】このような調節剤は前記不飽和単量体 (A) と架橋性単量体 (B) との合計量に体して0.0001～0.5重量%、好ましくは0.001～0.2重量%、最も好ましくは0.005～0.1%の範囲で使用される。

【0041】また、本発明の部分架橋ゲル状重合体の重合前の原料混合物中には、必要により連鎖移動剤、着色剤、充填剤、離型剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加剤 (材) 等を配合することができる。さらにまた、前記添加剤等は、粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体を調製した後に配合することも可能である。

【0042】本発明では、前記不飽和単量体 (A) と架橋性単量体 (B) 及び重合開始剤や添加剤 (材) 等を含含有していてもよい混合物を重合するに当り、重合開始前に減圧にして溶存酸素等を減少させることができる。

【0043】また本発明では、重合反応を阻害する酸素が前記反応器に滞留したり新たに混入するのを防止したり、又前記混合物より重合の過程で追い出されることもある酸素を反応器外に追い出しやすくする等の目的で窒素ガス等の不活性ガスを供給することが必要である。このような不活性ガスは反応器の空間部に供給することができ、また前記混合物の中に供給したりベントラインに供給したりすることも可能である。

【0044】本発明の粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体は、そのまま成形に使うことができるばかりでなく、粒子等をさらに微細化したり、粒子径をそろえる等の目的でさらに破碎したりすることも可能であり、またその際破碎工程で前記添加剤等や高温活性重合開始剤等を配合することができる。

【0045】本発明の部分架橋ゲル状重合体よりなる成形材料は、圧縮成形・押出成形・射出成形等により90～180℃、好ましくは90～150℃の温度で1～30分間、好ましくは2～15分間加熱処理して所望の成形品を得ることができる。このようにして得られた成形品は、耐熱性、耐溶剤性、耐候性に優れた成形品である。また、本発明の成形材料は被覆用または接着用の材料としても使用可能である。

【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。実施例における部分架橋ゲル状重合体の重合体含有率の測定は次の方法で行った。

【0047】ソックスレー抽出器にヒドロキノンモノメチルエーテル1000ppmを添加溶解したジクロロメタン150mlを入れ、抽出用円筒口紙の中にゲル状重合体15gを細片状に入れて、50℃に保たれた恒温水槽中で20時間還流抽出した後、抽出液を1200mlのメタノール中に入れてポリマー分を分離し、口紙中のポリマー分と合わせて55℃で恒量になるまで減圧乾

燥し、重合体の重量 $W(g)$ を求め次式により算出した。
 重合体含有率 (%) = $(W / \text{ゲル状重合体の重量}) \times 100$

【0048】実施例 1

メチルメタクリレートモノマー 975 g、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 450 g、1, 4 (8) - P-メンタジエン 0. 15 g、2, 2ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン (PH 22 と略記する) 4. 5 g、ジ-t-ブチルパーオキサイド (PBD と略記する) 3 g を混合溶解し、加熱・冷却用ジャケット、スバイラルミキサタイプの攪拌機 (攪拌軸が自転しながら公転する型式でフック形状の攪拌翼を有する攪拌機)、還流コンデンサーを備えた内容積 5 リットルの堅形反応器の中に前記混合物を供給した。堅形反応器の空間部に 1 リットル/min の窒素ガスを供給しながら前記ジャケットに温水を流し、攪拌 (自転 300 rpm、公転 135 rpm) しながら 60℃ まで昇温した。つづいてメチルメタクリレートモノマー 75 g と 2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (V70 と略記する) 0. 03 g の混合物を添加し、前記窒素気流下にて攪拌しながら 60℃ で 1. 5 時間重合した後、冷却して平均粒子径が 1 mm 以下の粒子状部分架橋ゲル状重合体を得た。得られた重合体の重合体含有率は 30% であった。

【0049】参考例 1

実施例 1 で得られた重合体 180 g を、予め 130℃ に加熱された縦 250 mm、横 200 mm の金型キャビティ内に投入し、圧力 30 kg/cm² で 1 分間保圧した後、更に 100 kg/cm² で 20 分間保圧してから金型を 100℃ まで冷却して金型を開き、板状の成形品を取り出した。得られた成形品を 140℃ の熱風オーブンで 10 時間加熱した。成形品の熱変形温度 (ASTM D648) は 153℃ で、耐溶剤性も良好であった。

【0050】実施例 2

PH 22 および PBD を使用せず、V70 の使用量を 0. 045 g とし、重合時間を 1 時間とすることを除き実施例 1 と同様にして、平均粒子径 1 mm 以下で、重合体含有率 29% の粒子状部分架橋ゲル状重合体を得た。

【0051】参考例 2

実施例 2 の重合体に PH 22 を 0. 3 重量部、PBD 0. 2 重量部とを配合し、得られた組成物を 180 g とし参考例 1 と同様にして成形した。成形品の熱変形温度 (ASTM D648) は 153℃ で耐溶剤性も良好であった。

【0052】実施例 3

メチルメタクリレートモノマー 1050 g、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 450 g、1, 4 (8) - P-メンタジエン 0. 15 g、4. 5 g の PH 22、3 g の PBD、および 0. 03 g の V70 を混合溶解し、これを実施例 1 と同じ反応器の中に供給した。反応

器の空間部に 1 リットル/min の窒素ガスを供給しながら前記ジャケットに 60℃ の温水を流し実施例 1 と同様に攪拌しながら 1 時間重合した後、冷却して平均粒子径が 1 mm 以下の粒子状部分架橋ゲル状重合体を得た。得られた重合体の重合体含有率は 24% であった。

【0053】実施例 4

反応器の内圧を 200 mmHg とし、V70 の使用量を 0. 045 g とすることを除き、実施例 1 と同様にして重合し、平均粒子径 1 mm 以下で重合体含有率 34% の粒子状部分架橋ゲル状重合体を得た。

【0054】実施例 5

メチルメタクリレートモノマー 675 g、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 37. 5 g、1, 4 (8) - P-メンタジエン 0. 075 g を混合溶解し、加熱・冷却用ジャケット、らせん撹拌機、還流コンデンサーを備えた内容積 2. 5 リットルの堅形反応器の中に供給した。反応器の空間部に 0. 6 リットル/min の窒素ガスを供給しながら前記ジャケットに温水を流し、攪拌 (100 rpm) しながら 60℃ まで昇温した。つづいてメチルメタクリレートモノマー 37. 5 g と 0. 041 g の V70 との混合物を添加し、前記窒素気流下にて攪拌しながら 60℃ で 1 時間重合した後、冷却して平均粒子径が 2 mm 以下の粒子状部分架橋ゲル状重合体を得た。得られた重合体の重合体含有率は 22% であった。

【0055】比較例 1

空間部へ窒素ガスを供給しないことを除き実施例 1 と同様に重合したが、反応液は液状ないし粘性を帯びた液のまま、ゲル状重合体は得られなかった。

【0056】比較例 2

原料のメチルメタクリレートモノマーを、メチルメタクリレートモノマーにメチルメタクリレートの重合物を 10% 溶解し年度 10 ボイズに調製したシラップに代えることを除き実施例 1 と同様に重合したが、反応により生成するゲル状重合体は攪拌翼等に付着したりからみつき、粒子状等に破碎された部分架橋ゲル状重合体は得られなかった。

【0057】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、(A) アルキルメタクリレートを主体とした不飽和単量体 40~99 重量% および (B) 架橋性単量体 60~1 重量% よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させ全重合体含有量を 4~80 重量% 増加させた部分架橋ゲル状重合体からなる樹脂成形材料を製造するに際して、攪拌機を備えた反応器に仕込まれた該混合物を不活性ガス雰囲気中で攪拌しながら重合させることを特徴とするアクリル系樹脂成形材料の製造法であるから、反応液である前記混合物は重合反応の過程で次第に粘性を増しやがてゲル化するが、ゲル化の初期の段階で重合体は破碎されて粒子状等の形状となり、さらに破碎物どうしの衝突や摩擦等も付加されて微細化されながら、粒子等の状態

を保ったまま所定の重合体含有率まで重合が進行するので、簡便にて粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体よりなる成形材料を製造することができる。

【0058】しかも粒子状等の形状に破碎された状態で重合反応を進める為、被冷却物質となる重合体の表面積が大きくなり、重合熱の除去が容易となるので、暴走反応の危険性が軽減するばかりでなく、所望の重合体含有率を有する重合体を容易に製造することが可能である。

【0059】また本発明の方法では、ガスケット等を使用して重合用のセルを形成する必要がないのでガスケット等の余計な産業破棄物を排出することなく環境保護の面からも好ましい。

【0060】以上のように、本発明の方法は、粒子状等の形状に破碎された部分架橋ゲル状重合体よりなる成形材料を簡便、容易に、しかも安全に製造することが可能であり産業上有用である。